### (11) EP 1 138 703 A1

(12)

#### **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date d publication: 04.10.2001 Bulletin 2001/40

(51) Int Cl.7: C08F 220/18

(21) Numéro de dépôt: 01400635.7

(22) Date de dépôt: 09.03.2001

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 29.03.2000 FR 0003955

(71) Demandeur: SOCIETE D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES, S.E.P.P.I.C. 75321 Paris Cédex 07 (FR)

(72) Inventeurs:
• Mallo, Paul
78400 Chatou (FR)

Tabacchi, Guy
 81100 Castres (FR)

Brancq, Bernard
 78150 Le Chesnay (FR)

 Boiteux, Jean-Pierre 81710 Saix (FR)

(74) Mandataire: Conan, Philippe Claude et ai L'Air Liquide
D.S.P.I.
75, quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(54) Nouveau polymère, procédé de préparation, utilisation comme épaississant et/ou émulsionnant et composition en comprenant

(57) Polymère linéaire, branché ou réticulé, à base d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort libre, partiellement salifiée ou totalement salifiée, copolymérisé avec au moins un monomère choisi, soit parmi les esters d'alcools aliphatiques comportant de 8

à 30 atomes de carbone et d'acides monocarboxyliques insaturés, soit parmi les esters d'alcools aliphatiques comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'acides polycarboxyliques insaturés. Procédé de préparation, utilisation comme épaississant et/ou émulsionnant et composition en comprenant.

[0001] La présent d mande se rapporte à d nouveaux polymères épaississants et/ou émulsionnants.

1

[0002] Différents copolymères émulsionnants constitués d'une fraction majoritaire d'un monomèr acide carboxylique insaturé comportant de trois à six atomes de carbone ou de son anhydride, et d'une fraction minoritaire d'un monomère ester gras d'acide acrylique, sont commercialisés sous le nom de PEMULEN™. Ils sont décrits dans les brevets américains 5,373,044 et 5,288,814. Cependant, ces polymères doivent être neutralisés pour devenir émulsionnants et ils ne fonctionnent donc pas en milieu acide.

[0003] Les poly(2-acrylamido-2-méthyl propanesulfonates de métaux alcalins) sont décrits dans la demande de brevet européen publiée sous le numéro 0 814 403. De tels polymères ne présentent cependant pas de propriétés émulsionnantes. La demanderesse s'est donc intéressée à la synthèse et à la mise au point de polymères épaississants et émulsionnants, sous forme solide, prêts à l'emploi, c'est à dire ne nécessitant pas de neutralisation, pouvant être facilement dispersés dans l'eau et pouvant être utilisés sur une large gamme de pH.

[0004] L'invention a pour objet un polymère, linéaire, branché ou réticulé, à base d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort libre, partiellement salifiée ou totalement salifiée, copolymérisé avec au moins un monomère choisi, <u>soit</u> parmi les esters d'alcools aliphatiques comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'acides monocarboxyliques insaturés, <u>soit</u> parmi les esters d'alcools aliphatiques comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'acides polycarboxyliques insaturés.

[0005] Par polymère branché, on désigne un polymère non linéaire qui possède des chaînes pendantes de manière à obtenir, lorsque ce polymère est mis en solution dans l'eau, un fort état d'enchevêtrement condusant à des viscosités à bas gradient très importantes.

[0006] Par polymère réticulé, on désigne un polymère non linéaire se présentant à l'état de réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, mais gonflable à l'eau et conduisant donc à l'obtention d'un gel chimique.

[0007] La composition selon l'invention peut comporter des motifs réticulés et/ou des motifs branchés.

[0008] L'agent de réticulation et/ou l'agent de ramification est choisi parmi les monomères polyéthylèniques, tels que par exemple, l'acide diallyloxyacétique,  $CH(O-CH_2-CH=CH_2)_2-C(=O)-OH$  ou un des sels et notamment son sel de sodium, le triméthylolpropanetriacrylate,  $CH_3-C[CH_2-O-C(=O)-CH=CH_2]_3$ , le diméthacrylate d'éthylèneglycol,  $CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ , le diacrylate de diéthylèneglycol,  $CH_2=CH-C(=O)-O-[(CH_2)_2-O]_2-C(=O)-CH=CH_2$ , le diacrylat d tétraéthylèn glycol,  $CH_2=CH-C(=O)-O-[(CH_2)_2-O-]_4-C(=O)-CH=CH_2$ , le méthylène bis(acrylamide),  $CH_2=CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH-CH_2-CH-C(=O)-CH-CH_2-NH-C(=O)-CH-CH_2-CH-C(=O)-CH-CH_2-NH-C(=O)-CH-CH_2-CH-C(=O)-CH-CH_2-NH-C(=O)-CH-CH_2-CH-C(=O)-CH-CH_2-NH-C(=O)-CH-CH_2-CH-$ 

CH=CH<sub>2</sub>, I diallyl uré , CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-NH-C(=O)-NH-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, I triallylamin , N(-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ou I 1,1,2,2-tétrallyloxy éthan (tétraallyloxyéthan ), CH(O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

[0009] Par partiell ment ou totalement salifiée, on signifie que I s fonctions acid s forts sont parti llem nt ou totalement salifiées sous forme, notamment de sel de métal alcalin, tel que le sel de sodium ou le sel de potassium, de sel d'ammonium (NH<sub>4</sub>+) ou de sel d'aminoalcool, tel que par exemple, le sel de monoéthanolamine (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>+).

[0010] La fonction acide fort du monomère en comportant est notamment la fonction acide sulfonique ou la fonction acide phosphonique. Ledit monomère peut être par exemple l'acide styrènesulfonique, le méthacrylate de (2-sulfo éthyle), l'acide styrènephosphonique ou, de préférence, l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propanesulfonique, CH<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)[NH-C (=O)-CH=CH<sub>2</sub>]-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, lesdits acides étant libres, partiellement salifiés ou totalement salifiés.

[0011] Par esters d'acides polycarboxyliques insaturés, on désigne les monoesters ou les polyesters desdits acides. Ainsi, lorsqu'il s'agit d'un diacide, la définition inclut le monoester et le diester. L'acide carboxylique insaturé est plus particulièrement choisi parmi les acides  $\alpha$ -insaturés, tels que les mono acides carboxyliques  $\alpha$ -insaturés ou les diacides carboxyliques  $\alpha$ -insaturés, comme par exemple,

l'acide acrylique,  $\mathrm{CH_2=CH-C}(=\mathrm{O})\text{-OH}$ , l'acide méthacrylique,  $\mathrm{CH_2=C}(\mathrm{CH_3})\text{-C}(=\mathrm{O})\text{-OH}$ , l'acide itaconique,  $\mathrm{CH_2[C(=O)\text{-OH}]\text{-CH}(=CH_2)\text{-C}}$  (=O)-OH, ou

l'acide malélque, CH[C(=O)-OH]=CH-C(=O)-OH.

[0012] Par radical aliphatique comportant de 8 à 30 atomes de carbone on désigne plus particulièrement un radical saturé ou insaturé, linéalre ou ramifié.

[0013] Par radical aliphatique hydrocarboné linéaire et saturé ou insaturé, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, on désigne plus particulièrement, les radicaux dérivés des alcools primaires linéaires tels que par exemple, ceux dérivés des alcools octylique, pélargonique, décylique, undécylique, undécénylique, laurique, tridécylique, myristylique, pentadécylique, cétylique, heptadécylique, stéarylique, oléylique, linoléylique, nonadécylique, arachidique, béhènylique, érucylique ou 1-triacontanoïque. Il s'agit alors des radicaux octyle, nonyle, décyle, undécyle, 10-undécènyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, 9-octadécènyle, 10,12-octadécadiènyle, nonadécyle, 13-docosènyle, docosanyle ou triacontanyle.

[0014] Par radical hydrocarboné ramifié et saturé comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, on désigne plus particulièr ment, soit les radicaux dérivés des alcools de Guerb t, qui sont des 1-alcanols ramifiés répondant à la formule général :

#### $CH_3$ - $(CH_2)_p$ - $CH[CH_3$ - $(CH_2)_{p-2}]$ - $CH_2OH_1$

dans laquelle p r prés nte un nombre entier compris entre 2 et 14, t ls qu , par exemple, les radicaux 2-éthyl hexyle, 2-propyl heptyle, 2-butyl octyle, 2-p ntyl nonyl , 2-hexyl décyle ou 2-octyl dodécyle, <u>soit</u> les radicaux dérivés des isoalcanols répondant à la formule générale:

dans laquelle m représente un nombre entier compnis entre 2 et 26 tels que, par exemple, les radicaux 4-méthyl pentyle, 5-méthyl hexyle, 6-méthyl heptyle, 15-méthyl pendadécyle ou 16-méthyl heptadécyle, <u>soit</u> les radicaux 2-hexyl octyle, 2-octyl décyle ou 2-hexyl dodécyle.

[0015] L'invention a aussi pour objet un polymère tel que défini précédemment, caractérisée en ce que 30% à 98% des motifs monomériques qu'il comprend, possèdent une fonction acide fort libre, partiellement ou totalement salifiée.

[0016] Le polymère tel de défini précédemment, contient plus particulièrement de 30% à 98% en poids d'au moins un monomère possédant un fonction acide fort, de 1% à 15% en poids d'au moins un ester à chaîne grasse d'un acide carboxylique insaturé, de 0,01% à 5% en poids d'au moins un monomère polyéthylènique et de 0% à 60% en poids d'au moins un monomère n'appartenant pas aux familles définies ci-dessus, comme par exemple, un monomère neutre ou un monomère à fonction acide carboxylique non estérifiée, libre, partiellement salifiée ou totalement salifiée.

[0017] Comme monomère neutre, il y a par exemple, l'acrylamide, CH<sub>2</sub>=CH-C(=O)-NH, le méthacrylamide, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C(=O)-NH, le vinyl pyrrolidone,

## CH<sub>2</sub>=CH-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C(=O),

l'acrylate de (2-hydroxy éthyle),  $CH_2$ =CH-C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -OH, le méthacrylate de (2-hydroxy éthyle),  $CH_2$ = $C(CH_3)$ -C(=O)-O- $CH_2$ - $CH_2$ -OH, l'acrylate de (2,3-dihydroxy propyle),  $CH_2$ =CH-C(=O)-O- $CH_2$ -CH (OH)- $CH_2$ -OH, le méthacrylate de (2,3-dihydroxy propyle)  $CH_2$ = $C(CH_3)$ -C(=O)-O- $CH_2$ -CH(OH)- $CH_2$ -OH ou un dérivé éthoxylé de poids moléculaire compris entre 400 et 1000, de chacun des esters hydroxylés décrits ci-dessus.

[0018] Comme monomère à fonction acide carboxylique non estérifiée, il y a, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique ou l'acide maléique. Lorsque ces acides sont partiellement ou totalement salifiés, il s'agit plus particulièrement de s I d métal alcalin, tel qu le sel de sodium ou le sel de potassium, de sel d'ammonium ( $NH_4^+$ ) ou de sel d'aminoalcool, tel que par x mple, le sel de monoéthanolamin ( $HOCH_2CH_2NH_3^+$ ).

[0019] Selon un autre aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet un procédé de préparation du polymèr et le que défini précédemment, caractérisé en ce que :

- a) l'on dissout l'ensemble des monomères dans un solvant.
- b) l'on amorce la réaction de polymérisation par introduction dans la solution formée en a), d'un initiateur de radicaux libres puis on la laisse se dérouler, c) lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on filtre et sèche le résidu obtenu pour obtenir ledit polymère sous forme solide.

[0020] Le solvant dans lequel est effectuée la dissolution des monomères est choisi, par exemple, parmi le cyclohexane, l'acétate d'éthyle ou le tert-butanol. La réaction de polymérisation est initiée à l'aide d'un amorceur peroxydique ou azoïque, tel que par exemple, le dilaurylperoxyde, l'azo bis(isobutyronitrile) (AIBN) ou le diperoxydicarbonate de bis(2-éthyl hexyle). La réaction de polymérisation est conduite entre 35 et 85°C, plus particullèrement entre 50 et 70°C, sous pression atmosphérique et pendant environ 2 heures.

[0021] L'invention a aussi pour objet l'utilisation du polymère, tel que défini précédemment, pour préparer une composition topique cosmétique, dermocosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique.

[0022] Une composition topique selon l'invention, destinée à être appliquée sur la peau ou les muqueuses de l'homme ou de l'animal, peut consister en une émulsion topique comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une phase huile. Cette émulsion topique peut être du type hulle dans eau. Plus particulièrement, cette émulsion topique peut consister en une émulsion fluide, telle un lait ou un gel fluide. La phase huile de l'émulsion topique peut consister en un mélange d'une ou plusieurs huiles.

[0023] Une composition topique selon l'invention peut être destinée à une utilisation cosmétique ou être utilisée pour préparer un médicament destiné au traitement des maladies de la peau et des muqueuses. La composition topique comporte éventuellement un principe actif qui peut, par exemple, consister en un agent anti-inflammatoire, un myorelaxant, un antifongique ou un antibactérien.

[0024] Lorsque la composition topique est utilisée en tant que composition cosmétique destInée à être appliquée sur la peau ou les muqueuses, elle peut ou non comporter un principe actif, par exemple un agent hydratant, un agent bronzant, un filtre solaire, un antirides, un agent à visée amincissante, un agent antiradicalaire, un ag nt antiacnéigu ou un antifongique.

[0025] Une composition topique selon l'invention comport habituellement entr 0,1 % t 10 % en poids

20

25

d l'agent épaississant défini ci-dessus. Le pH d la composition topiqu st de préférence, supérieur ou égal à 5.

[0026] La composition topique peut en outre comporter des composés classiquement compris dans ce type de compositions, par x mple des parfums, des conservateurs, des colorants, des émollients ou des tensioactifs.

[0027] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du nouvel agent épaississant conforme à l'invention mentionnée ci-dessus, pour épaissir et/ ou émulsionner les encres, les peintures ou les compositions colorantes des fibres textiles naturelles ou synthétiques ou encore les compositions colorantes ou pigmentaires pour produits tissés ou non tissés.

[0028] Les exemples suivants illustrent la présente invention, sans toutefois la limiter.

### Exemple 1 : Copolymère AMPS/MAC<sub>18</sub>ester (97/3) réticulé au TAOE

[0029] On charge dans un réacteur successivement et sous agitation :

- 1000 g de tertio-butanol,
- 6,75 g de méthacrylate d'octadécyle commercial (MA C<sub>18</sub>ester),
- 150 g d'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino]
   1-propanesulfonique commercial (AMPS™),
- 12,3 g d'ammoniac,
- 4 g de tétraallyloxyéthane (TAOE)

[0030] Le mélange est soumis à un barbotage d'azote pendant environ 1 heure à température ambiante puls il est porté à 70°C, température à laquelle on y introduit 0,3 g de peroxydicarbonate de bis(2-éthyl hexyle). Il est nsuite maintenu pendant environ 2 heures à cette température puis il est laissé au reflux pendant deux heures. Après filtration, et séchage sous pression réduite à 60°C pendant 8 heures, on obtient le copolymère AMPS/MAC<sub>18</sub>ester, réticulé au tétraallyloxyéthane, dans lequel le ratio molaire en monomères, AMPS/MAC<sub>18</sub>ester, est égal à 97/3.

## Exemple 2: Copolymère AMPS/MAC<sub>18</sub>ester (94/6) réticulé au TAOE

[0031] Le composé est obtenu en opérant de la même manière qu'à l'exemple 1, mais en utilisant 13 g de méthacrylate d'octadécyle et 146 g d'acide 2-methyl-2-[ (1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propanesulfonique, pour que le ratio molaire en monomères AMPS/MAC<sub>18</sub>ester soit égal à 94/6.

### Exemple 3: Copolymère AMPS/MAC<sub>18</sub>ester (97/3) rétlculé au TMPTA

[0032] Le composé est obtenu en opérant de la même

manière qu'à l' xemple 1, mals n utilisant 4g triméthylolpropanetricacrylat (TMPTA), à la plac du tétraallyloxyéthan .

#### Ex mple 4: Cop lym`re AMPS/ MAC<sub>18</sub>est r (88/12) r ticulé au TAOE

[0033] On charge dans un réacteur successivement et sous agitation :

- 1000 g de tertio-butanol,
- 26 g de méthacrylate d'octadécyle
- 136,8 g d'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propane sulfonique commercial (AMPS™),
- 15 11 g d'ammoniac,
  - 3 g de tétraallyloxyéthane (TAOE) Le mélange est soumis à un barbotage d'azote pendant environ 1 heure à température ambiante puis il est porté à 70°C température à laquelle On y introduit 4 g de d'azo bis(isobutyronitrile). Il est en suite maintenu environ 2 heures à cette température puis il est laissé au reflux pendant deux heures. Après filtration, et séchage sous pression réduite à 70°C pendant 8 heures, on obtient le produit attendu.

### Exemple 5 : Copolymère AMPS/AM/MAC<sub>18</sub>ester (64/37/3) réticulé au MBA

[0034] On charge dans un réacteur successivement 30 et sous agitation :

- 1000 g de tertio-butanol,
- 6,75 g de méthacrylate d'octadécyle,
- 100 g d'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino]
   1-propanesulfonique commercial (AMPS<sup>TM</sup>),
  - 8,2 g d'ammoniac,
  - 127,57,2 g d'acrylamide (AM),
  - 0,5 g de méthylène bis(acrylamide (MBA).
- 40 [0035] Le mélange est soumis à un barbotage d'azote pendant environ 1 heure à température ambiante puis il porté à 70°C, température à laquelle on y introduit 1,0 g de peroxyde de dilauryle. Il est ensuite maintenu environ 2 heures à cette température puis il est laissé au reflux pendant deux heures. Après filtration, et séchage sous pression réduite à 60°C pendant 8 heures, on obtient le terpolymère attendu.

# Exemple 6: Copolymère AM/AMPS/MAC<sub>18</sub>ester (52/45/3) réticulé au MBA

[0036] Le composé est obtenu en opérant de la même manière qu'à l'exemple 4, mais en utilisant 6,75 g de méthacrylate d'octadécyle, 70 g d'acide 2-methyl-2-[ (1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propanesulfonique, 27,5 g d'acrylamide t 5,75 g d'ammoniaque.

15

35

40

#### Exempl 7: Copolym'r AMPS/AM/HEA/ MAC<sub>18</sub>ester (64/27/10/3) r'ticul' au MBA

[0037] Le composé est obtenu en opérant d la même manière qu'à l'ex mple 4, mais en remplaçant les 17,2 g d'acrylamide, par 12,5 g d'acrylamide et 7,65 g d'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA).

### Exemple 8: Copolymère AMPS/MAC<sub>12</sub>ester (97/3) réticulé au TAOE

[0038] Le composé est obtenu en opérant de la même manière qu'à l'exemple 1, mais en remplaçant le méthacrylate d'octadécyle, par une quantité équimolaire de méthacrylate de lauryle (MAC<sub>12</sub>ester).

### Exemple 9 : Copolymère AMPS/AAC<sub>16</sub>ester (97/3) réticulé au TAOE

[0039] Le composé est obtenu en opérant de la même manière qu'à l'exemple 1, mais en remplaçant le méthacrylate d'octadécyle, par une quantité équimolaire d'acrylate d'hexadécyle (AAC<sub>16</sub>ester).

# Exemple 10 : Copolymère AMPS/MAC<sub>8</sub> ester (97/3) réticulé au TAOE

[0040] Le composé est obtenu en opérant de la même manière qu'à l'exemple 1, mals en remplaçant le méthacrylate d'octadécyle, par une quantité équimolaire de méthacrylate d'octyle (MAC<sub>8</sub>ester).

### Exemple 11 : Copolymère AMPS/MAC<sub>30</sub> ester (88/12) réticulé au TAQE

[0041] Le composé est obtenu en opérant de la même manière qu'à l'exemple 4, mais en remplaçant le méthacrylate d'octadécyle par une quantité équimolaire de méthacrylate de n-triacontanyle (MAC<sub>30</sub>ester) et en ajustant la température de réaction à 85°C.

#### Exemple 12 : Copolymère AMPS/AAC<sub>22</sub>ester (97/3) non réticulé

[0042] Le composé est obtenu en opérant de la même manière qu'à l'exemple 1, mais en l'absence de tétraal-lyloxyéthane, en remplaçant le méthacrylate d'octadécyle par une quantité équimolaire d'acrylate de docosanyle (AAC<sub>22</sub>ester) et en ajustant la température de réaction à 80°C.

#### Revendications

 Polymère linéaire, branché ou réticulé, à base d'au moins un monomèr possédant une fonction acide fort libr , partiellement salifiée ou totalement salifiée, copolymérisé avec au moins un monomère choisl, <u>soit</u> parmi les esters d'alcools aliphatiques comportant de 8 à 30 atomes d carbone t d'acides monocarboxyliques insaturés, <u>soit</u> parmi les esters d'alcools aliphatiques comportant d 8 à 30 atomes de carbone et d'acides polycarboxyliques insaturés.

- 2. Polymère branché ou réticulé tel que défini à la revendication 1, dans lequel l'ag ent de réticulation et/ou l'agent de ramification est choisi parmi l'acide diallyloxyacétique ou un des s'els et notamment son sel de sodium, le triméthylol propanetriacrylate, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de diéthylèneglycol, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, le méthylène bis (acrylamide), le diallyl urée, le triallylamine ou le 1,1,2,2-tétrallyloxy éthane.
- 3. Polymère tel que défini à l'un e des revendications 1 ou 2, dans lequel la fonction acide fort est partiellement ou totalement salifiée sous forme de sel de métal alcalin, tel que le sel de sodium ou le sel de potassium, de sel d'ammonium (NH<sub>4</sub>+) ou de sel d'aminoalcool, tel que par exemple, le sel de monoéthanolamine (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>+).
- 4. Polymère tel que défini à l'un e des revendications 1 à 3, dans lequel la fonction acide fort du monomère en comportant, est la fonction acide sulfonique ou la fonction acide phosphonique.
- 5. Polymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le monomère est choisi parmi l'acide styrènesulfonique, l'acide styrènephosphonique, le méthacrylate de (2-sulfo éthyle) ou de préférence l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amlno] 1-propanesulfonique, les dits acides étant libres, partiellement salifiés ou totalement salifiés.
- 6. Polymère tel que défini à l'un e des revendications 1 à 5, dans lequel les esters d'alcools aliphatiques comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'acides monocarboxyliques ou polycarboxyliques insaturés, sont choisis parmi les esters d'acides α-insaturés et plus particulièrement parmi les mono acides carboxyliques α-insaturés ou les diacides carboxyliques α-insaturés.
- 7. Polymère tel que défini à la revendication 6, dans lequel les esters de monoacides carboxyliques αinsaturés ou de diacides carboxyliques α-insaturés, sont choisis parmi les esters de l'acide acrylique, de l'acide mithacrylique, de l'acide itaconique, ou de l'acide maléique.
- 8. Polymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le radical al iphatique comportant de 8 à 30 atom s de carbone d la fonction ester est un radical saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié.

20

35

- 9. Polymère tel que défini à la revendication 8, dans lequel le radical aliphatique comportant de 8 à 30 atomes de carbone de la fonction ester est choisi parmi les radicaux dérivés des alcools primaires linéaires et plus particulièrement parmi les radicaux octyle, nonyle, décyle, undécyl , 10-undécènyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, 9-octadécènyle, 10,12-octadécadiènyle, nonadécyle, 13-docosènyle, docosanyle ou triacontanyle.
- 10. Polymère tel que défini à la revendication 8, dans lequel le radical aliphatique comportant de 8 à 30 atomes de carbone de la fonction ester est choisi parmi les radicaux dérivés des 1-alcanols ramifiés répondant à la formule générale:

$$CH_3$$
- $(CH_2)_p$ - $CH[CH_3$ - $(CH_2)_{p-2}$ ]- $CH_2OH$ ,

dans laquelle p représente un nombre entier compris entre 2 et 14, et plus particulièrement parmi les radicaux 2-éthyl hexyle, 2-propyl heptyle, 2-butyl octyle, 2-pentyl nonyle, 2-hexyl décyle ou 2-octyl dodécyle.

11. Polymère tel que défini à la revendication 8, dans lequel le radical aliphatique comportant de 8 à 30 atomes de carbone de la fonction ester est choisi parmi les radicaux 2-hexyl octyle, 2-octyl décyle ou 2-hexyl dodécyle ou parmi les radicaux dérivés des Isoalcanols répondant à la formule générale :

dans laquelle m représente un nombre entier compris entre 2 et 26 et plus particulièrement parmi les radicaux 4-méthyl pentyle, 5-méthyl hexyle, 6-méthyl heptyle, 15-méthyl pendadécyle ou 16-méthyl heptadécyle.

- 12. Polymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que 30% à 98% des motifs monomériques qu'il comprend, possèdent une fonction acide fort libre, partiellement salifiée ou totalement salifiée.
- 13. Polymère tel que défini à la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comporte de 30% à 98% d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort, de 1% à 15% d'au moins un ester à chaîne grasse d'un acide carboxylique insaturé, de 0,01% à 5% d'au moins un monomère polyéthylènique et de 0% à 60% en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères neutres ou les monomère à fonction acide carboxyliqu non stérifiée, libre partiellement salifié ou totalement salifiée.

- 14. Polymère t I que défini à l'une d s r vendications 12 ou 13, caract ris n e I monomère neutr est choisi parmi l'acrylamide, I méthacrylamide, le vinyl pyrrolidone, l'acrylat d (2-hydroxy éthyl), I méthacrylate de (2-hydroxy éthyl), l'acrylat d (2,3-dihydroxy propyl), I méthacrylate de (2,3-dihydroxy propyle) ou un dérivé éthoxylé de poids moléculaire compris entre 400 et 1000, de chacun des esters hydroxylés décrits ci-dessus et le monomère à fonction acide carboxylique non estérifiée est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique ou l'acide maléique
- Procédé de préparation du polymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que
  - a) l'on dissout l'ensemble des monomères dans un solvant.
  - b) l'on amorce la réaction de polymérisation par introduction dans la solution formée en a), d'un initiateur de radicaux libres puis on la laisse se dérouler,
  - c) lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on filtre et sèche.
- 16. Utilisation du polymère, tel que défini à l'une des revendications 1 à 14, pour préparer une composition topique cosmétique, dermocosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique.
- 17. Composition topique cosmétique, dermocosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 % à 10 % en poids du polymère, tel que défini à l'une des revendications 1 à 14.
- 18. Utilisation du polymère, tel que défini à l'une des revendications 1 à 14, pour épaissir et/ou émulsionner les encres, les peintures ou les compositions colorantes des fibres textiles naturelles ou synthétiques ou encore les compositions colorantes ou pigmentaires pour produits tissés ou non tissés.



## Office européen des brevets

### RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demando EP 01 40 0635

até gorie	Citation du document avec la des parties pertine		Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (InLCI.7)	
	DE 26 38 386 A (BASF 2 mars 1978 (1978-03 * revendications 1,5	3-02)	1,3,7, 12-17	CO8F220/18	
(	EP 0 562 344 A (BASF 29 septembre 1993 (1 * revendication 1 *		1,3,7, 12-14		
•	US 4 147 850 A (T. H 3 avril 1979 (1979-C * revendication 1 *	UTTON) 04-03)	1		
A	US 3 030 347 A (J. 0 17 avril 1962 (1962- * revendication 1 *	D'BRIEN) -04-17)	1	·	
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL7)	
				C08F	
	·				
Le p	présent rapport a été étabil pour tou				
	Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherd		Examinateur	
	LA HAYE	12 juillet 2	001 Ca	uwenberg, C	
X:pi Y:pi	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITE articulièrement pertinent à tui seuf articulièrement pertinent en combinaisor aire document de la même catégorie même-plan lechanologies.		nande		

#### ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 01 40 0635

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Leadits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-07-2001

	ument brevet c		Date de		Membre(s) de la	Date de
au rapport de recherche		publication	ra	mille de brevet(s)	publication	
DE	2638386	Α	02-03-1978	BE	858095 A	27-02-1978
				FR	2362872 A	24-03-1978
				JP	53034891 A	31-03-1978
				ZA	7705142 A	30-08-1978
FP	562344	A	29-09-1993	DE	4209632 A	30-09-1993
-				CA	2090343 A	26-09-1993
				DE	59304236 D	28-11-1996
				ES	2093297 T	16-12-1996
				FI	931278 A	26-09-1993
				JP	3133188 B	05-02-2001
				JP	6172458 A	21-06-1994
				US	5422176 A	06-06-1995
ÜS	4147850	A	03-04-1979	US	4065523 A	27-12-1977
US	3030347	Α	17-04-1962	FR	1287187 A	27-07-1962
	. <del></del>		و ۱۳۰ میر چی خیر اف مگامان اسا می هما مان می همان می دود. -			
						•
						-
					•	
					•	
			•			
						•
						4
			, "			
			•			
						•
			•			

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82